

山形縣産酸性白土の研究 (第1報)

呈酸性反応の速度と平衡

小谷 野 格 文 村 石 和 夫

文 理 学 部 工 学 部
化 学 科 応 用 化 学 科

I 緒 論

酸性白土を純水に懸濁して充分に攪拌振盪して後、之を濾過し、その濾液を検するも殆んど酸性を呈しないが、純水の代りに中性塩の溶液を用いる時は、水素イオンの濃度が著しく増加して酸性を呈して来る。これを標題の如く呈酸性反応と名づけたのであるが、この性質により酸性白土なる名称が与えられたのであつて、かくの如き現象は日本酸性白土英国のフーラスアース等特殊の土壤以外には一般岩石や鉱物の粉末には認められない。

この呈酸性反応の機構については、従来多くの研究がなされているが、それらを大別して次の三つに分類出来るであらう。

- (1) 小林、山本両氏¹⁾²⁾等の吸着説、同じく奥野氏等³⁾三井・飯島両氏⁴⁾等又フーラスアースに就てのバンクロフト氏⁵⁾等の選択吸着説
- (2) 岡沢氏⁶⁾等の塩基置換説
- (3) 磯部氏⁷⁾等の酸又は遷性塩吸着説

これらの三説は何れも酸性白土の吸着力の大きい点に着目して、呈酸性反応の第一段階が吸着であるとする点では一致しているが、その他の点では見解が分れている。

一口に「酸性白土」といつても、産地によつてその組成や性能を異にするから、呈酸性反応の機構もそれらに従つて異なるかも知れず、その究明に当つては夫々の産地のものに就きその結晶構造や吸着の機構等を精細に研究する必要があると思はれる。

我々は山形県産酸性白土の本性及びその利用法の研究の始めに当り、その呈酸性反応の機構が上述三説の中、何れの機構を取るかを明かにする目的を以て、試料に東田川郡黒川村産の白土を用いて、先づその呈酸性反応の速度と平衡とを測定した。以下その結果を報告する。

II 実 験 方 法

1 試料 粉の大きさ 250~300 メッシュの原土を 150°C で3時間乾燥したものを、塩化カルシウムを用いたデシケーター中に保存し、反応直前に再び上記の温度で1時間乾燥して用いた。中性塩には硫酸ソーダ、硫酸カリ、塩化カリ、塩化バリウムの純品を再結晶して用いた。

2 操作 上記の試料白土27gを1000c.c.の秤量フラスコに入れ、之に0.1~0.4N の中性塩溶液450c.c.を加え、50°C 及び100°C の恒温槽中に浸し、15分毎に出来るだけ同程度に振盪した。一定時間毎に懸濁液50c.c.をメスシリンダーに採取し、濾過して透明液を得、之に就いて比色法と電氣的方法の両者を併用してそのpHを測定した。後者ではキンヒドロン電極を用いたが、既知pH緩衝液によつて、pHは±0.05の範囲で正確に測定し得る

ことを確めた。

Ⅲ 實驗結果及び考察

(1) 第1表は夫々の中性塩に就き、實驗の結果を纏めて掲げた。

第1表 中性塩溶液のpHの変化速度



溫度 濃度(N) 時間	50°C				100°C			
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.1	0.2	0.3	0.4
0	6.2 ₀	6.3 ₀	6.2 ₀	6.2 ₀	6.4 ₀	6.3 ₀	6.4 ₀	6.4 ₂
1/4	6.1 ₇	6.2 ₁	6.1 ₄	5.8 ₈	5.8 ₄	5.3 ₃	4.7 ₉	4.6 ₁
1/2	6.1 ₃	6.1 ₂	6.0 ₂	5.6 ₉	5.8 ₀	5.2 ₉	4.7 ₂	4.5 ₄
1	6.1 ₂	5.8 ₃	5.7 ₃	5.5 ₇	5.7 ₉	5.2 ₇	4.6 ₉	4.5 ₂
2	6.0 ₈	5.7 ₉	"	5.4 ₉	5.7 ₈	5.2 ₆	4.6 ₆	4.5 ₁
4	"	"	"	"	"	5.2 ₃	4.6 ₄	"



溫度 濃度(N) 時間	50°C				100°C			
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.1	0.2	0.3	0.4
0	6.4 ₈	6.4 ₀	6.4 ₀	6.4 ₃	6.4 ₃	6.4 ₀	6.4 ₀	6.4 ₀
1/4	6.4 ₅	6.3 ₅	6.3 ₁	6.2 ₃	5.8 ₂	5.3 ₃	5.3 ₁	5.2 ₄
1/2	6.3 ₇	6.2 ₃	6.1 ₉	6.0 ₅	5.6 ₂	5.2 ₄	5.0 ₉	4.6 ₄
1	6.4 ₃	6.2 ₂	6.1 ₅	5.9 ₄	5.5 ₇	4.9 ₆	4.8 ₈	4.5 ₅
2	6.4 ₀	6.2 ₀	"	5.9 ₂	5.4 ₀	4.9 ₇	4.7 ₅	4.6 ₀
4	6.3 ₃	6.1 ₇	6.1 ₃	5.8 ₇	"	5.0 ₉	4.8 ₇	4.7 ₉



溫度 濃度(N) 時間	50°C				100°C			
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.1	0.2	0.3	0.4
0	5.8 ₃	5.8 ₄	5.8 ₆	5.9 ₀	5.8 ₇	5.8 ₉	5.8 ₉	5.9 ₀
1/4	5.7 ₇	5.7 ₄	5.6 ₇	5.5 ₆	5.6 ₁	5.4 ₃	5.3 ₃	5.1 ₆
1/2	5.7 ₁	5.6 ₇	5.5 ₆	5.2 ₉	5.5 ₁	5.3 ₇	5.3 ₀	5.1 ₂
1	"	5.6 ₃	5.4 ₃	5.2 ₇	5.5 ₁	5.2 ₁	5.1 ₁	5.0 ₃
2	5.7 ₀	5.4 ₉	5.3 ₃	5.2 ₆	5.4 ₃	5.2 ₀	5.0 ₄	4.9 ₃
4	"	"	5.4 ₉	"	5.4 ₂	"	5.0 ₃	"



温度 濃度 (N) 時間	50°C				100°C			
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.1	0.2	0.3	0.4
0	6.2 ₇	6.2 ₆	6.2 ₅	6.2 ₅	6.2 ₅	6.2 ₅	6.2 ₆	6.2 ₇
1/4	6.1 ₈	6.1 ₅	6.1 ₃	5.9 ₈	5.9 ₄	5.8 ₇	5.6 ₄	5.3 ₉
1/2	6.1 ₄	6.0 ₅	5.8 ₉	5.7 ₀	5.8 ₉	5.8 ₁	5.6 ₀	5.3 ₇
1	6.0 ₉	5.9 ₃	5.8 ₀	5.6 ₁	5.8 ₅	5.7 ₄	5.5 ₄	5.3 ₄
2	6.0 ₅	5.8 ₉	5.6 ₃	5.5 ₇	5.8 ₁	5.6 ₀	5.4 ₂	5.3 ₃
4	6.0 ₈	〃	5.6 ₉	〃	〃	5.5 ₅	〃	〃

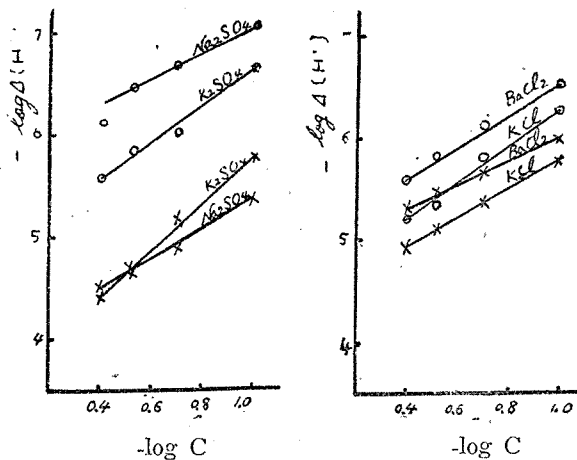
それを見ると 1—2 時間後には大体 平衡に達することを示している。それで 2 時間の値を平衡値として採用する。

(2) 第1図は硫酸塩、第2図は塩化物に就いて、反応の初めから平衡に達するまでの水素イオン濃度の増加 $\Delta[\text{H}^+]$ の対数と中性塩溶液の濃度の対数とのグラフを示す。

第 1 圖

○ 50°C
× 100°C

第 2 圖



塩化物では充分な精度を以て直線を示すが、硫酸塩の場合は硫酸ソーダ 100°C の夫を除き直線からのズレが稍大きく、殊に硫酸ソーダ 50°C の場合は異常である。これは硫酸塩の特色か或は実験の誤りか、更に実験と重ねるつもりである。

(3) 上記の直線の場合は即ち次式が成り立つことを示す。

$$10^{-\text{pH}} - 10^{-\text{pH}^0} = kC^N \quad (1)$$

pH は平衡時の、pH⁰ は初めの値である。C は中性塩の濃度、k 及び N は物質及び温度によつて異なる恒数である。

この式は Freundlich の吸着等温式と同型であつて、この事實は、中性塩溶液の陽イオンの白土に吸着された量と当量の水素イオンが溶液中に存すると考えるとよく説明がつく。

pH ≪ pH⁰ とすると、上式は次の如く変形出来る。

$$-\text{pH} = \log k + N \log C \quad (2)$$

三井、飯島両氏³⁾はこの(2)式が成り立つことを報告している。

(4) 最小二乗法で N の値を求めると第2表の如くなる。

Freundlich の式では, N は大抵の場合 $0.1 \sim 0.5$ であり, 奥野氏は $0.2 \sim 0.3$ を与えている。我々の場合大分大きいのは吸着の型が違うのかも知れない。硫酸塩の場合は塩化物のそれより大きめである。

(5) 反応が始つて 15 分後の水素イオンの増加量 $\Delta[H^+]$ の温度による差から, 次式により アルレ = ウスの活性化熱 ΔE を計算した結果を第3表に示す。

$$\Delta E = RT^2 \ln \frac{\Delta[H^+]_{100^\circ\text{C}}}{\Delta[H^+]_{50^\circ\text{C}}}$$

第3表 活性化熱 (cal)

塩 \ 濃度(N)	0.1	0.2	0.3	0.4
K ₂ SO ₄	15,039	17,026	21,538	17,017
Na ₂ SO ₄	18,260	17,866	17,521	17,040
KCl	7,719	8,821	7,168	6,616
BaCl ₂	7,454	7,884	9,990	9,476

この値からして, 呈酸性反応の律速段階は, 拡散や分子吸着や Al イオンの溶出の如きものでなく, 化学結合の変化, 例えば活性吸着の如きものであることが推測出来る。

それでこの推定の下に反応速度論的研究を進める計画である。それに関連して上記の活性化熱の値に於ても, 硫酸塩の値は塩化物の夫より大きいことが注目される。それで現在は呈酸性反応の速度に及ぼす陽イオン及び陰イオンの影響について実験中であつて, 第2報にその結果を発表する予定である。

この研究は山形県研究委託金及びジークライト化学鋳業株式会社々長 吉岡覚太郎氏からの少なからぬ経済上の援助によつて遂行することが出来た。茲に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 小林久平, 工化, 23, 543 (1920); 小林久平, 山本研一, 同, 28, 593 (1925).
- 2) 山本研一, 早応化, 17, 13, 60, 100 (1940); 18, 1, 3, 104 (1941)
- 3) 奥野俊郎, 田崎吉秀, 工化, 27, 741 (1924); 奥野俊郎, 齋藤謙介, 同, 28, 509 (1925); 奥野俊郎, 九工紀, 5, 171 (1930)
- 4) 8) 三井啓策, 飯島友夫, 海燃研, 157, 1 (1942)
- 5) W. D. Bancroft, Applied Colloid Chemistry, P. 121 (1921)
- 6) 岡沢鶴治, 理研彙報, 2, 189, 374 (1923); 4, 438 (1925)
- 7) 磯部甫, 遠藤義臣, 理研彙報, 7, 805 (1928)

STUDIES ON THE ACID CLAY FOUND IN YAMAGATA-KEN

I. THE EQUILIBRIUM AND THE VELOCITY OF PH-CHANGE REACTION.

Tadabumi KOYANO and Kazuo MURAISHI

The rates of pH-change of some neutral salt solutions, mixed with the acid clay, were measured, at 50°C and 100°C, under the same condition of stirring, by both the electric and colorimetric methods. The neutral salts used were the sulphates of sodium and potassium, and the chlorides of potassium and barium, their concentrations (C) being 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 N.

The following results were obtained. (1) At the equilibrium, the isothermal $[H^+] - [H^+]_0 = kc^n$ holds good, where $[H^+]$ is the equilibrium concentration of hydrogen ion, $[H^+]_0$, its initial values and k and n are constants depending on the natures of materials and the temperature. (2) This formula reminds of the Freundlich's sorption isothermal and suggests that $[H^+] - [H^+]_0$ is equivalent to the amount of cation of neutral salt which is sorped by the clay. (3) The heats of activation under the same conditions were 17~18 Cals per mol for sulphates and 8~9 for chlorides. From these values it may be suggested that the ratedetermining step for the total pH-change reaction is not the diffusion of cations of the neutral salts, nor the dissolution of the Al-ion in the clay, but the change of chemical linkage.

正 誤 表

頁	行	(誤)	(正)
221	—6	熱	熱
223	7	重亜硫酸ソーダ	ア＝リン
232	11	ce	ce
232	—5	良くし水洗	良く水洗し
233	19	0,0181g	0.0181g
233	—1	分子式中N ₃	N ₄ , Cu: 9.54%, Na: 6.91%
236	5	C. Abt.	C. Abst.
247	26	$10^{-PH}-10^{-PH}=kC^N$	$10^{-PH}-10^{-PH}=kC^N$
247	29	Freundrich	Freundlich
257	—6	gY _g	g/Y _g
"	—1	振動	振幅
258	2	谷と	谷の
"	3	ビンの	ビンと
261	—2	2.I	2.16
"	—"	6.91	69.1
265	18, 22	輻	輻
"	30	curl	curl
"	31	$\frac{\partial}{\partial t} \text{curl}$	$\frac{\partial}{\partial t} \text{curl}$
266	31, 32	輻	輻
369	—18	α ＝素子間距離	(抹消する)
	16	(1.1)式中 $e^{j\alpha(\beta+m\cos\varphi)}$	$e^{j\alpha(\beta+m\cos\varphi)}$
	9	となるから (1.1)	となるから $\varphi=\pi/2$ の時は (1.1)
	4	電圧を $V_{.1}$	電圧を V_1
	3	$V_{.2}=$	$V_2=$
370	15	(2.7)	(2.1)
	—5	(2.2)式中 $e^{j(m\beta\sin-\varphi\beta)}$	$e^{j(m\alpha\sin\varphi-\beta)}$
371	5	(2.4)式中 $e^{jmd\cos\varphi-\beta}$	$e^{j(md\cos\varphi-\beta)}$
	10	(2.5)式中 $\cos(\frac{1}{2}\pi\cos\varphi)$	$\cos(\frac{1}{2}\pi\cos\varphi)$
372	1	$\pi/2$ 及 $3\pi/6$	$\pi/2$ 及 $3\pi/2$
	—14	$\partial_3 D_\varphi / \partial \varphi$ から	$\partial_3 D_\varphi / \partial \varphi = 0$ から
	—10	$\Sigma \sin(K\beta - \varphi)$ で	$\Sigma \sin(K\beta - \varphi) = 0$ で
374	—7	挿入 l, a	挿入し, a
	—2	$e^{\pm j\pi/3}$	$e^{\pm j\pi/3}$
375	3	(4.1)式中 $e^{j(0+\pi)}$	$e^{j(0+\pi)}$
	4	$W_c=1-$	$W_c=-1$
	7	(4.2)式中 $\pi\beta$ (3ヶ所)	$\pi/3$
	—17	Gが	G'が